

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-116796

(43)Date of publication of application : 21.05.1988

(51)Int.Cl.

C02F 1/46

G03C 5/00

(21)Application number : 61-260045

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1986

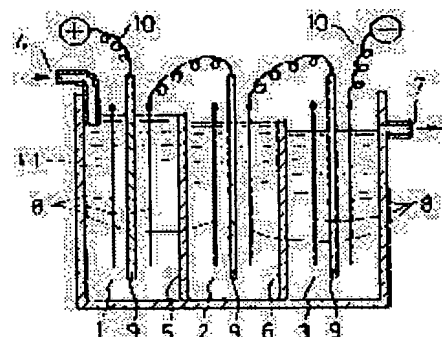
(72)Inventor : IWANO HARUHIKO
NAKAJIMA ATSUYA

(54) TREATMENT OF WASTE LIQUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the factor of environmental pollution harmless by repeatedly passing waste liquid through a plurality of electrode chambers and electrolytically-oxidizing it with DC current.

CONSTITUTION: An electrolytic cell is comparted into three electrode chambers of a first tank 1, a second tank 2 and a third tank 3, and waste liquid 11 is stored in respective electrode chambers. Overflow ports 5a, 6a are provided to weirs 5, 6 and the weir 6 is regulated to the water level lower than the weir 5. Cathodes 8 and anodes 9 made of stainless steel are provided in respective tanks and waste liquid is electrolytically oxidized by conducting DC thereto. Thereby compds. high in COD and BOD are subjected to oxidizing reaction and finally made to compds. free from COD such as carbon dioxide and water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-116796

⑬ Int. Cl.⁴

C 02 F 1/46
G 03 C 5/00

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

B-6816-4D
A-6906-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 廃液処理方法

⑯ 特 願 昭61-260045

⑰ 出 願 昭61(1986)10月31日

⑱ 発 明 者 岩 野 治 彦 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会
社内

⑲ 発 明 者 中 島 淳 哉 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

明 細 書

1. 発明の名称

廃液処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 廃液の電解酸化処理に際して、複数個の電極室と各電極室に設けた陰・陽電極対から成り、かつ、各電極対を直列に接続し、第1の電極室で処理された廃液の全量が第2の電極室へ導かれる通液方法を順次最終電極室まで繰り返して、直流電流による電解酸化を行うことを特徴とする多段階直列電解酸化による廃液処理方法。

(2) 廃液がハロゲン化銀写真処理廃液である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 廃液がアルコール類含量が1重量%以下の写真処理廃液である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 陽極に二酸化鉛又はイリジウムを主体とする金属電極を使用する特許請求の範囲第1項記載

の方法。

(5) 電極室が2ないし5室である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(6) 1つの電極室当たり2ないし10Vの電圧をかける特許請求の範囲第4項記載の方法。

(7) 1つの電極室当たり3ないし8Vの電圧をかける特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液状廃棄物(廃液)の処理方法に関する。より詳しく言えば写真処理廃液のような廃液の環境汚染要因を無害なレベル及び/又は形態にする処理方法に関する。

(従来技術)

液状廃棄物(廃液)の投棄に当っては、有害重金属、pH、酸素消費量等種々の環境汚染要因について一定基準を満たして安全であることが確認されていなければならない。

従来、大規模な(たとえば1日当り数トン以上の排出量)液状産業廃棄物に関しては、効果的な

種々の無害化手段が実施されており、余り問題はないが、小規模の廃液に関しては、大がかりな設備化は困難を伴う一方、下水へ投棄するには、下水道法の許容する要件を満たしていない場合が多い。例えば、中小の印刷製版、写真処理、金属加工メッキ、食品加工などの工場から排出される廃液には、これに相当するものが多い。これら小規模廃液の無害化に関しては、種々の方法が提案あるいは実施されている。例えばCOD（酸素消費量をCOD（化学的酸素消費量）で代表させる。）を低減させるためには電解酸化法、塩素、次亜塩素酸塩、オゾンなどによる化学的酸化法、活性炭、無機吸着剤、有機高分子材料による吸着除去法、廃液を加熱蒸発させる蒸発法、散水ろ床法をはじめ、活性汚泥処理を簡易化した種々の小型生分解法、廃液を再利用可能な濃厚液と廃棄可能な希薄液に分ける逆浸透法や透析法などが実施されている。

（発明が解決しようとする問題点）

これらの諸方法は、CODの低減には有効なも

と、かつ、濃度が濃厚であるため時間と共に酸化の電流効率が低下し、電解特性の変動を生じる、②現像機と直結させた処理ができない、③操作に人手を要する、などの欠点があった。

の、有害金属の除去には有効なもの、濃厚液には適しているが希薄液には適さないもの、あるいはその逆のものなどがある。しかし、廃液中の環境汚染要因が複数であって複雑な場合（これが通常一般の姿である）には、いずれの方法も十分満足なレベルまで廃液を無害化することが困難である。このような廃液の一例としてはハロゲン化銀写真感光材料処理廃液が挙げられる。この廃液は写真処理工程で排出される現像廃液、定着廃液、漂白廃液又は漂白定着廃液あるいは他の液群からの廃液を含んでおり、有機、無機のCOD寄与成分、銀、鉄などの重金属化合物、高濃度の塩類を含んでおり、環境汚染要因には、COD、BOD、重金属、場合によりpH、フェノール類などがある。したがってその無害化処理はそれぞれの面から有効な手段でなければならないので困難な問題である。

それに対する一つの解としては蒸発法が挙げられる。すなわち廃液を蒸発させて処理し易い濃厚廃液とか固型スラッジ残渣の形にしてしまうと環

境中へ液状で排出するものがなくなるので前記した種々の水質汚染要因の問題は解消する。しかし新たな問題として空気汚染の問題が生じる。廃液中に低沸点の有害成分たとえばアンモニウムイオン、亜硫酸イオン、低分子量有機アミン、有機酸、ホルマリン、低沸点有機溶剤が含まれているとこれらが蒸気、有毒等の空気汚染をもたらす。したがって蒸発気体を再凝縮させて、液体として回収させるという対策も考えられるが、この凝縮液のCODが新たな環境汚染因子となる。

また廃液の蒸発凝縮液を活性炭で処理する方法が知られているが、多くの写真処理廃液の場合、蒸発凝縮液でもなお数千mg/l程度のCODを持っていることが普通であり、活性炭カラムの寿命が短いこと、交換頻度が高くなり交換の手間がかかること、活性炭消耗のコストがかかることなどが問題となっていた。

一方、ハロゲン化銀写真処理廃液に対して従来の電解酸化処理法はバッチ式で行われているが、①前述のように廃液中の成分の種類が極めて多

く、かつ、濃度が濃厚であるため時間と共に酸化の電流効率が低下し、電解特性の変動を生じる、②現像機と直結させた処理ができない、③操作に人手を要する、などの欠点があった。

本発明は以上の問題点を効果的に解決する新たな方法を提供することを目的としている。

すなわち本発明は第1に、前記したような廃液の水質及び空気の両面にわたって環境汚染のない有効な無害化手段を確立することを目的とする。

また本発明は第2に排出量が中小規模で含有成分の種類が多く、かつ、濃厚な廃液に適した安価、簡易、確実な除害手段を提供することを目的とする。

さらに本発明は第3に低沸点と高沸点の環境汚染因子を併せ有する濃厚廃液に対して有効な除害手段を提供することを目的とする。

さらに本発明は第4にCODが高く、重金属を含む廃液に有効な除害手段を提供することを目的とする。

さらに本発明は第5に上記のような廃液の無害化処理時間を短縮するとともに処理を完全に行わせる方法を提供することを目的とする。

さらにまた、本発明は、廃液を連続的に、かつ電流効率を低下させることなく処理する電解酸化処理法を提供することを目的とする。

とりわけ本発明は写真処理廃液に対して上記した諸目的が特に有効に達せられる方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の従来の廃液の処理方法の欠点を克服し、上記目的を達成するため種々検討を重ねた結果、ハロゲン化銀写真処理廃液のような濃厚廃液を特定の構造の電解槽を用いて多段階で電解酸化させることによりその目的を達成しうることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は廃液の電解酸化処理に際して、複数個の電極室と各電極室に設けた陰・陽電極対から成り、かつ、各電極対を直列に接続し、第1の電極室で処理された廃液の全量が第2の電

本発明方法において電極としては陽極酸化を連続的に行っても消耗しない貴な電極なら特に制限なく使用できる。廃液中には、現像主薬やアルコール類のような還元性の強い有機化合物が含まれている場合、酸化されにくい十分に貴な極が好ましい。具体的には二酸化鉛、白金、白金イリジウム、二酸化イリジウムなどでチタン基材の表面を施したもの(例えば、商品名エクセロード、日本カーリット社製)が好ましい。

これらの陽極は高電圧をかけることができ、アルコール、アルデヒド、カルボン酸などを効率よく電解酸化できる。1電極室あたり2～10V、好ましくは3～8Vの電圧を使用する。

一方陰極としては電解停止中に腐蝕を起さないよう耐酸性と通電性を持つものなら何でも良いが、ステンレス板(又は棒)が最も好適である。もちろん各種の炭素電極や種々の金属電極も使用できる。陽・陰極対はそれぞれの電極板を1枚ずつ適当間隔で相対させたり、あるいは陽極を中に内側から陰極板で挟むようなサンドイッチ型の対

極室へ導かれる通液方法を順次最終電極室まで送り返して、直流電流による電解酸化を行うことを特徴とする多段階直列電解酸化による廃液処理方法を提供するものである。

本発明方法において、電解槽は複数個の、各槽の電極が直列に結線されているので、電流効率の比較的良好な電解初期段階と非効率な後期段階が直列電極で電圧調整されて、恒常的に電解が進むので、工程が安定し、人手も削減されるという利点が生じる。

また、第1タンクへ廃液を注加すると、そのオーバーフロー液が順次次のタンクへ移る多段カスケードなので、移液は自動的に行われる。

さらに現像廃液の場合、現像機運転中に連続的に第1電解槽に流入する方式をとると、一層自動的に行えることとなりミニラボ、オフィスにおけるカラーコピー、ドキュメンテーション業務に作るマイクロフィルムの作成のような小規模で不特定の人が操作する場合には好都合である。

以下本発明方法を詳述する。

など適宜な構造がとられる。

複数個の電解槽はオーバーフロー液が順次次の槽へ流れ込むような多段カスケード形式とし、かつ、流れ込んだ液が余り混合しないで、さらに次の槽へオーバーフローしてしまうことを防止する(電解槽形状、流入・流出位置、邪魔板の取付けなどで)構造が好ましい。

本発明において1つの電解槽の電極対は必ずしも1対のみでなく、2対以上を1槽に入れても良いが、多段カスケード効果を出すには、槽数を増やして、1対ずつ入れるのが合理的といえる。

電極対の極間距離は廃液の性質、主にその電導度によって適当な値が選ばれる。二酸化鉛電極など多くの電極では、電流密度が1ないし100 A/dm²、とりわけ2ないし40 A/dm²さらに好ましくは5ないし25 A/dm²に設定するのが好適であり、この水準が得られるように極間距離を適当に選択すれば良い。例えば、多くの写真処理廃液(水洗廃液は含んでいないもの)の場合この電流密度範囲に入る極間距離は5mmから15mm

程度である。

廃液の流入速度は、目標とする酸化処理度によって調節すれば良い。流入量が多ければ電解が十分進まない段階で最終槽から排出されて来るので処理後のCODは高い。したがって、目標のCODレベルに至るだけのゆっくりした流入速度を選んでやる必要がある。しかし、流入速度が決まっている場合には、その量をこなすだけの槽数を整えとか、電極面積をふやすなど装置設計の面で配慮により対応することができる。

本発明方法を適用しうる廃液は写真処理の廃液、電解メッキなどの廃液その他種々の導電性のある産業廃液が考えられるがとりわけ写真処理廃液が前記した特性の点で好適である。

以下に写真処理廃液について説明する。

写真処理廃液は写真処理液成分を主成分としている。また写真処理廃液には、そのほか写真処理過程で生成した現像主薬の酸化体、硫酸塩、ハライドなどの反応生成物や、感光材料から溶け出した微量のゼラチン、界面活性剤などの成分が含ま

5-ジエチルアミノトルエン、2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン、N-エチル-N-(β-メタンズルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリンである。

また、これらのp-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩である。該芳香族一級アミン現像主薬の含有量は現像液1ℓ当たり約0.5g〜約10gの範囲である。

カラー現像液中には、保恒剤として種々のヒドロキシルアミン類を含んでいる。ヒドロキシルアミン類は置換又は無置換のいずれも用いられ、置換体の場合はヒドロキシルアミン類の窒素原子が低級アルキル基によって置換されているもの、とくに2個のアルキル基(例えば炭素数1〜3)によって置換されたヒドロキシルアミン類である。

ヒドロキシルアミンの含有量はカラー現像液1ℓ当たり0〜5gである。

れている。

写真処理液はカラー処理、黒白処理液、製版作業に伴う減力液、現像処理タンク洗浄液などがあり、また写真処理液は現像液、定着液、漂白液、画像安定化液などから成る。

多くのカラーペーパー用現像液はカラー現像主薬、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩、炭酸塩、硬水軟化剤などと共にアルキレングリコール類やベンジルアルコール類を含んでいる。一方カラーネガ用現像液、カラーポジ用現像液、一部のカラーペーパー用現像液は、これらのアルコール類を含んでいない。本発明方法は、これらアルコール類を含まないか、あるいは含んでいても1重量%以下の廃液に対して高い電流効率の維持又は低いCODレベルまでの酸化能を発揮するので、従来方法に比較して一段と有利である。

カラー現像液は、通常、芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。それは主にp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例はN,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-

また黒白現像液中には、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドン、N-メチル-p-アミノフェノール及びその硫酸塩、ヒドロキノン及びそのスルホン酸塩などが含まれている。

カラー及び黒白現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を含有するのが普通で、これらの含有量は0g〜5g/ℓである。

その他保恒剤として、カラー及び黒白現像液にはN,N-ジアルキル置換ヒドロキシルアミンとトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンの組合せも用いられる。

カラー及び黒白現像液は、pH9〜12である。

上記pHを保持するためには、各種緩衝剤が用いられる。

緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノロロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、溶解性やpH 9. 0以上の高pH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤が多く用いられる。

該緩衝剤の現像液への添加量は通常0. 1モル/ℓ～1モル/ℓである。

その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために添加される、各種キレート剤が含まれる。

素イオンを含有することが多いが、塩化銀を主体とする感光材料に対しては臭素イオンを含まない現像液を用いることもある。

その他、無機カブリ防止剤としてNaClやKClなどの塩素イオンを与える化合物を含有してもよい。また必要に応じて各種有機カブリ防止剤を含有してもよい。有機カブリ防止剤としては、例えば、アデニン類、ベンズイミダゾール類、ベンズトリアゾール類及びテトラゾール類を含有してもよい。

これらのカブリ防止剤の含有量は現像液1ℓ当り0. 010g～2gである。

これらのカブリ防止剤は処理中に感光材料中から溶出し、現像液中に蓄積するものも含まれる。

また、必要に応じて、アルキルホスホン酸、アリールホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を含有してもよい。

写真処理において、現像の後に通常漂白処理さ

その代表例はニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸などである。

これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用されることもある。

現像液は、各種の現像促進剤を含有する。現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、チオン型化合物、イミダゾール類等である。

また、現像液中には、カブリ防止の目的で、臭

れ、漂白処理は定着処理と同時に一浴漂白定着（ブリックス）で行なわれることもある。このような処理液にも本発明方法を適用できる。漂白液には、酸化剤として鉄（Ⅲ）又はCo（Ⅲ）のEDTA、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸塩、ホスホノカルボン酸塩そのほか過硫酸塩、キノロン類などが含まれている。そのほか、臭化アルカリ、臭化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤、過酸塩類、炭酸塩類、硝酸塩類を適宜含有する場合もある。定着液や漂白定着液にはチオ硫酸塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩）、酢酸塩、ホウ酸塩、アンモニウム又はカリ明ばん亜硫酸塩などを含有してもよい。

本発明の方法を実施するにあたっては、長期的に安定に作業が行えるように、施液中に必要に応じて既知の防ばい剤、防菌剤を使用することができる。

本発明方法により、写真処理施液を処理する場合電解酸化という手段の性質上いわゆるミニラボ

と呼ばれる小規模の現像所、オフィスドキュメンテーションの場でのマイクロフィルムの処理、印刷、製版所、カラーコピーなどのような小規模の写真処理場において実施するのに適している。

すなわち本発明方法は次のような廃液に適用できる。

i) 印刷製版工場：黒白・カラー現像液、定着液、漂白液、エッチング液、減力液、蝕の具類、インク類、有機溶剤類、タンククリーニング液など種々の排出液。

これらを一括処理できる。

ii) カラー現像所：黒白・カラー現像液、定着液、漂白液、漂白定着液、画像安定剤、その他の処理液の排出液

とりわけ、いわゆるミニラボとかサテライトラボといわれる小規模ラボには好適である。

好ましい実施態様は①上記の各液からの排出液を集めて処理し、水洗水はそのまま流す。②向流多段の流水型水洗や安定化槽に水洗を兼ねさせる方式をとっている場合は各排出液を全部

個の電極室に分画され、各電極には廃液11が貯留する。4はプロセッサからの廃液流入口、5は第1槽から第2槽との間のせき、6は第2槽と第3槽との間のせきを示す。

せき5、6には溢流口5a、6aがそれぞれ設けられており、せき6はせき5より低水位となる。7は処理済廃液の排出口であり、当然この取付位置はせき6より低水位としてある。

8はステンレス製陰極、9は陽極、10は電池の結線である。

なお上記において電解槽は3槽以上の複数でもよいが、好ましくは2～5槽である。上記は例示的なものであり、本発明はこれに制限されるものではない。

(発明の効果)

本発明方法は従来の電解法に比べ、COD寄与成分の種類が多く、高濃度の廃液に対しても有効に適用でき、電解特性の変動が少なく、電流利用効率も高く、廃液処理が一段と省力化、自動化できるといった優れた効果を奏する。

混合して処理できる。

iii) 事務所、店頭：マイクル1200(商品名、富士写真フィルム社製)のようなマイクロフィルム用プリンタープロセッサやリーダープリンターを使用してドキュメンテーションを行っている事務所、製図等から図面コピーをプリンタープロセッサで行っている設計事務所、カラーコピーを作成したり、即席プリントの店頭写真撮影を行っている店頭のプロセッサ等々からの排出液。

iv) そのほか、食品加工、金属メッキ、その他廃液量が比較的少なくその内容物が種々の環境汚染因子を含んでいるか、及び/又は濃度で、かつ、低沸点のCOD寄与成分を含んでいる排出液。

次に本発明方法に用いる電解槽を1例として示した図示の実施態様を参照して説明する。

第1図は電解槽の斜視図であり、説明の便宜上電極を除いてある。第2図は電解槽の断面図であり、電解槽は第1槽1、第2槽2、第3槽3の3

本発明方法によれば水質及び大気の問題にわたる環境汚染、騒音あるいは悪臭の発生などを起こすことなく、濃厚廃液を処理できる。

また本発明方法はエネルギー的には電力消費のみで済み、中小規模の廃液を安価、簡易、確実に処理できる方法として極めて優れる。

本発明方法は他の従来の廃液処理手段たとえば微生物分解法、化学酸化法、蒸発法、吸着法などと比較して手間がかからず、したがって自動化しやすいという特徴がある。また、本発明方法は、特に、中間酸化段階がないか少ない化合物を含有する廃液の場合に完全に酸化が進行し、かつ電流効率も高いので有利である。ここでいう中間酸化段階とは、CODあるいはBODの高い化合物が酸化反応を受けて最終的に炭酸ガス、水などのCODがゼロの化合物に至るまでの中間過程である。具体例では亜硫酸塩のように一段酸化でCODがゼロの硫酸塩になる化合物はたとえ高濃度に含まれていてCODが高い液であっても、本発明の電解法では有利である。

写真処理廃液には種々の化合物が含まれているが本発明方法はその中でアルコール類の含有濃度が低いかゼロの廃液に対してとりわけ有効である。

さらに本発明方法によれば低沸点と高沸点の環境汚染因子を併せ有する濃厚廃液を効率的に処理でき、またCODが高く、重金属を含む廃液を効率よく処理できる。

(実施例)

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

市販の撮影済み多層カラーネガフィルム スーパーHR-100、HR-100、HR-200、スーパーHR-400、HR-400、HR-1600（以上商品名、富士写真フィルム社製）、VR-100、VR-400、VR-1000（以上商品名、イーストマンコダック社製）、SR-100、SR-400、SR-1600、SRG-100（以上商品名、小西六写真工業社

炭酸カリウム	30.0g	32.0g
臭化カリウム	1.4g	0.7g
沃化カリウム	1.3g	—
ヒドロキシルアミン		
硫酸塩	2.4g	2.6g
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン		
硫酸塩	4.5g	5.0g
水を加えて	1.0ℓ	1.0ℓ
	pH10.00	10.20

(漂白液)

	タンク液	補充液
エチレンジアミン		
四酢酸第二鉄		
アンモニウム塩	100.0g	110.0g
エチレンジアミン		
四酢酸二ナトリウム塩		
ウム塩	8.0g	10.0g

製)をとくに区分することなく、各種取り混ぜて、順次ミニラボ用の小型カラーネガフィルムプロセッサで処理した。

処理工程と処理の温度、時間、補充量を第1表に示した。

第1表

工 程	温 度	時 間	補 充 量
カラー現像	38℃	3分15秒	40ml/m
漂白	"	3分	20ml/m
定着	"	4分	30ml/m
安定①	35℃	45秒	—
安定②	"	45秒	—
安定③	"	30秒	30ml/m
乾燥	50℃	1分	—

各工程に使用した処理液は次の通りである。

(カラー現像液)

	タンク液	補充液
ジエチレントリ		
アミン五酢酸	3.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g	4.4g

臭化アンモニウム	150.0g	175.0g
硝酸アンモニウム	8.0g	10.0g
アンモニア水(28%)	7.0ml	4.0ml
水を加えて	1.0ℓ	1.0ℓ
	pH6.0	5.7

(定着液)

	タンク液	補充液
エチレンジアミン		
四酢酸二ナトリウム	2.0g	4.4g
亜硫酸ナトリウム	16.0g	7.0g
チオ硫酸アンモニウム水溶液(70%)	200.0ml	240ml
亜硫酸ナトリウム	4.0g	12.2g
アンモニア水	—	10.0ml
水を加えて	1.0ℓ	1.0ℓ
	pH7.3	7.5

(安定液)

	タンク液	補充液
ホルマリン	0.01mol	0.015mol
富士ドライウエル	5.0ml	5.0ml

エチレンジアミン

四酢酸二ナトリウム 250mg 250mg

水を加えて 1.0ℓ 1.0ℓ

このフィルムプロセッサの各タンクのオーバーフロー液を第1図及び第2図に示す電解酸化装置を用いて処理した。電解酸化槽は図示のように3槽構成となっており、各槽共に約7ℓの容量を持ち、第1槽1に流入したオーバーフロー液は順次次の槽へ流れ第3槽のオーバーフロー液は一旦ホールディングタンクに貯留される構造となっている。電極対は、陽極に二酸化鉛電極(LD400型、日本カーリット社製)を使用し、陰極にはステンレス(SUS316)板を陽極を挟み形にとりつけた。

3槽にそれぞれ1対ずつ電極対を配置し、直列つなぎとした。フィルムプロセッサの稼働中(スタンバイ時間も含む)は電解槽も通電させ夜間のプロセッサ休止中は電解も休止した。電力は15V、30Aである。このようにして廃液処理を行った結果は次表の通りであった。

リンス浴はリンス3からリンス1への3段向流水洗とした。

カラー現像工程及び漂白定着工程で使用した処理液の詳細は次の通りである。

(カラー現像液)

	タンク液	補充液
水	800ml	800ml
ジエチレンドリ		
アミン五酢酸	3.0g	3.0g
ベンジルアルコール	15ml	19ml
ジエチレングリコール	10ml	10ml
亜硫酸ナトリウム	2.0g	2.3g
臭化カリウム	0.3g	—
炭酸カリウム	30.0g	25.0g
N-エチル-N-		
(β-メタンスル		
ホンアミドエチル)		
-3-メチル-4-		
アミノアニリン		
硫酸塩	5.5g	7.5g

第2表

	COD	COD除去率
原液液	29700mg/ℓ	
電解処理済液	750mg/ℓ	97.5%

実施例2

市販のカラーペーパー(フジカラーペーパー02タイプ、富士写真フィルム社製)にカラーネガからプリント焼き付けを行ってフジミラボ23Sのペーパープロセッサで処理を行った。処理工程、時間は第3表の通りである。

第3表

工 程	温 度	時 間
カラー現像	38℃	2分00秒
漂白定着	33℃	1分00秒
リンス1	30℃	1分00秒
リンス2	30℃	1分00秒
リンス3	30℃	1分00秒
乾燥	80℃	50秒

ヒドロキシルアミン

硫酸塩 4.0g 4.5g

蛍光増白剤

(スチルベン系) 1.0g 1.5g

水を加えて 1.0ℓ 1.0ℓ

KOHにてpH調整

pH10.80 11.20

(漂白定着液)

	タンク液	補充液
水	400ml	400ml
チオ硫酸アンモ		
ニウム(70%)	150ml	300ml
亜硫酸ナトリウム	18g	36g
エチレンジアミン		
四酢酸鉄(Ⅲ)		
アンモニウム	55g	110g
エチレンジアミン		
四酢酸	5g	10g
水を加えて	1.0ℓ	1.0ℓ
	pH6.75	6.30

(リンス液)

	タンク液	補充液
1-ヒドロキシ エチリデン-1, 1-		
ジホスホン酸(60%)	2.5 ml	2.5 ml
アンモニア水(28%)	1.8 ml	1.8 ml
水を加えて	1.0 l	1.0 l
KOHで	pH 7.0	7.0
カラー現像液、漂白定着液及びリンス液の各補充量は印画紙1㎡当り各々160ml、60ml、200mlであった。		

このプロセッサーからの廃液を実施例1と同じ電解酸化装置で処理を行った。ただし今回は、プロセッサーの休止している夜間も原則として通電を行った。1日当りの廃液量は4lであった。結果は次の通りである。

実施例2と3の比較からアルコール類を除いた現像液は、終期段階の電流効率が2.5倍も高く、かつ、残留CODレベルが、1600から460mg/lと実に1/4近くにまでさがることが判った。公共下水道のCOD許容レベルがほぼ数百mg/lであることからするとこの分解能力の差は非常に意味のあることである。

実施例4

オフィスや図書室の文書管理に使用するマイクロフィルムのプリンタープロセッサー、マイクロルII(商品名、富士写真フィルム社製)を使用し、文書のマイクロフィルムへの記録を継続的に行った。この処理液タンクは次の組成になっている。

〔処理工程〕

現像	10秒
定着	10秒
リンス(1)	10秒
リンス(2)	10秒
乾燥	10秒

第4表

	COD	COD除去率
原廃液	38000mg/l	
電解処理後液	1600mg/l	95.8%

実施例3

実施例2に示したカラー現像液のタンク液処方からベンジルアルコールとジエチレングリコールを除いた処方を作り、これに漂白定着液とリンス液のタンク処方液を補充量の比で加えて模擬廃液を調合し、実施例2に似せた通液、通電スケジュールで電解を行った結果は次の通りであった。

第5表

	COD	COD除去率
原廃液	28000mg/l	
電解処理後液	450mg/l	97.8%

第3槽の電流効率は5%であった。

〔現像液〕

亜硫酸ナトリウム	80g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.5g
ハイドロキノン	3.0g
炭酸ナトリウム・一水塩	47g
水酸化ナトリウム	12g
ベンゾトリアゾール	0.4g
水を加えて	1l

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	135g
ホウ酸	7g
酢酸ナトリウム	10g
メタ亜硫酸ナトリウム	5g
亜硫酸ナトリウム	6g
水を加えて	1l

1ヶ月の継続使用後この現像及び定着タンク液を更新し、旧液を4槽直列式小型電解槽(各槽0.4l、電極面積各約35cm²、二酸化鉛陽極、ステンレス陽極)を用いて電解を行った。廃液は第1槽へ毎時50mlの速度でフィードし、

第4槽から排出させた。印加電圧は20Vで、平均電流は8Aであった。原廃液のCODが58000mg/lであったのに対し、電解処理を終えた廃液はほぼ無色でCODは850mg/lであった。また陰極には銀の析出が認められ、廃液からの銀回収も同時に行うことができることが明らかであった。

4. 図面の簡単な説明

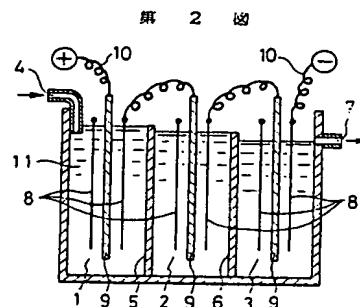
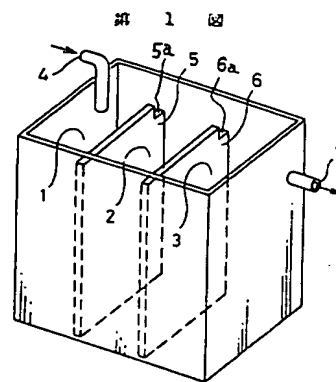
図面は本発明方法の実施に用いられる電解槽の1実施態様を示し、第1図は電極を除いて示した電解槽の斜視図、第2図は断面図を示す。

符号の説明

1…第1槽、2…第2槽、3…第3槽、4…廃液旋入口、5、6…せき、7…排出口、8…陰極、9…陽極、10…結線、11…廃液

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 井理上 飯田 敏三



手続料正 (自免)

昭和61年12月26日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第260045号

2. 発明の名称

廃液処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 (03) 591-7387

氏名 (7643) 井理上 飯田 敏三

5. 補正命令の日付 口発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第8ページ第4行の「ものである。」の次に下記の記載を挿入します。

「ここで、直列接続の個々の電極室は、それぞれ並列接続の複数の電極室の群である場合を含む。」

(2) 同書第10ページ第2行、第6行及び第8行の「電解槽」を「電極室」に補正します。

(3) 同書同ページ第10行の「槽数」を「室数」に補正します。

(4) 同書同ページ第11行の「といえる。」の次に下記の記載を挿入します。

「また各電極室は並列接続の電極室群であってもよい。」

(5) 同書第21ページ第11行の「電解槽は3槽」を「直列接続となっている電極室は6室」に補正します。

(6) 同書同ページ第12行の「2～5槽」を「2

～5室」に補正します。

(7) 同書同ページ第14行の「ではない。」の次に下記の記載を挿入します。

「また、前にも述べたように直列接続の電極室の各々がさらに複数の並列接続の電極室群からなる場合も本発明の一態様である。」

(8) 同書第27ページ最下行の「であった。」の次に下記の記載を挿入します。

「また、電解槽底部に沈積するスラッジは、適当時期に採取して銀の回収を行った。」

(以上)